

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-311717
(P2000-311717A)

(43)公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51)Int.Cl.
H 01 M 10/40
2/02

識別記号

F I
H 01 M 10/40
2/02マーク (参考)
Z 5 H 0 1 1
K 5 H 0 2 9

(21)出願番号 特願2000-47929(P2000-47929)
 (22)出願日 平成12年2月24日 (2000.2.24)
 (31)優先権主張番号 特願平11-48369
 (32)優先日 平成11年2月25日 (1999.2.25)
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 11 頁)

(71)出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
 (72)発明者 根岸 美智哉
岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島事業所内
 (72)発明者 斎藤 雄代
神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
 (74)代理人 100086911
弁理士 重野 剛

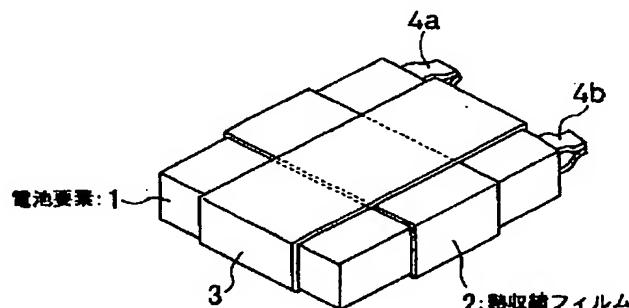
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池要素及び電池

(57)【要約】

【課題】 製造が容易でしかも電池要素を構成する各層の密着性に優れた電池要素を提供する。

【解決手段】 電池要素1は正極11、負極12及び電解質層13を積層したものである。この積層体に熱収縮フィルム2、3を巻き付け、加熱して収縮させ、積層方向に圧迫力を加える。この電池要素をケースに収容し、真空封止して電池とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 積層された平板状の電極と電解質層とを有する電池要素において、熱収縮フィルムによりこの積層体が取り巻かれてなることを特徴とする電池要素。

【請求項2】 請求項1において、積層方向と直交方向に広がる積層体外面と該熱収縮フィルムとの間にスペーサが介在されていることを特徴とする電池要素。

【請求項3】 請求項2において、該スペーサは硬質材よりなることを特徴とする電池要素。

【請求項4】 請求項2又は3において、該スペーサは中央部が側縁部よりも厚みが大きいことを特徴とする電池要素。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項において、電解質層が非流動性電解質を含むことを特徴とする電池要素。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか1項において、積層体が袋状の熱収縮フィルムで密着包装されてなることを特徴とする電池要素。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれか1項の電池要素をケース内に収納してなる電池。

【請求項8】 請求項7において、ケースが形状可変性を有しており、該ケースは真空封止されていることを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄型電池に適用するのに好適な電池要素に関し、またリチウム二次電池等の非水系二次電池に好適な電池要素に関する。本発明は、さらに、この電池要素を用いた電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】薄型電池として特開平8-83596号公報の通り薄型の電池要素（例えば正極、セパレータ及び負極の積層体よりなる発電素子）をラミネートフィルムで被包したものが公知である。このラミネート外装材中に電池要素を挿入した後ラミネート外装材の内部を減圧し、電池要素に対し積層方向の圧迫力を加え、各層同士の密着性を高めている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】特開平8-83596号公報のように電池要素をラミネートフィルムで被包し、内部を減圧した場合、外部から気体が侵入したり、電池要素からガスが発生した場合には、圧迫力が小さくなり、電池性能が低下する。また、減圧してからフィルムを封止するので、製造に手間がかかる。

【0004】さらに、積層型の電池要素の場合、層間の滑り方向に外力が加えられると（例えば、電池要素あるいは電池を落下させた場合）、層間で滑りを生じ、正極と負極とが短絡する恐れがある。また、電池要素の側面に衝撃を受けると、活物質が剥れるおそれがある。

【0005】本発明の目的は、製造が容易で電池要素に加えられる圧迫力が長期にわたって高く、電池性能に優れた電池要素を提供することにある。また、本発明の他の目的は電池要素の層間の滑りも確実に防止された、安全性、耐久性の高い電池要素を提供することにある。さらに本発明の他の目的は、上記の電池要素を用いた電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の電池要素は、積層された平板状の電極（正極及び負極）と電解質層とを有する電池要素において、熱収縮フィルムによりこの積層体が取り巻かれていることを特徴とするものである。

【0007】かかる電池要素にあっては、熱収縮フィルムによって積層方向に圧迫力が加えられており、各層の密着性が良好である。この熱収縮フィルムによる圧迫力は電池要素からのガス発生の有無に関らず長期にわたって高く、各層の密着性は長期にわたって良好である。この電池要素は、製造に際しても熱収縮フィルムで積層体を囲み熱収縮フィルムを加熱して収縮させるだけによく、製造がきわめて簡単である。

【0008】また、電池要素の層間が滑る方向に外力が加えられたとしても、各層が熱収縮フィルムによって拘束されており、それが防止される。さらに、電池要素側面に衝撃を受けた場合でも、活物質に剥れが生じることが防止される。

【0009】本発明では、積層方向と直交方向の積層体外面と該熱収縮フィルムとの間にスペーサを介在させることにより、圧迫力を積層体全体に均等に及ぼすことができる。この場合、スペーサを硬質材料にて構成したり、中央部が側縁部よりも厚いものとすることが好ましい。このようにすれば、電池要素の中央部にも十分な圧迫力を加えることができる。

【0010】本発明では、電解質層が非流動性の電解質を含む場合に、本発明の効果がより顕著である。

【0011】本発明では、袋状の熱収縮フィルムを用いると、より有効にそれが防止できる。

【0012】本発明の電池は、かかる電池要素をケース内に収納したものである。

【0013】この電池のケースは、形状可変性を有していることが好ましい。このケースは、電池要素を収納した後、真空封止されることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して実施の形態に係る電池要素について説明する。図1は実施の形態に係る電池要素の斜視図、図2は電池要素の拡大断面図である。

【0015】この電池要素1は、熱収縮フィルム2、3で拘束され、且つ電池要素1の積層方向に圧迫力が加えられている。なお、電池要素1の一端面からは1対の端子部4a、4bが延出しており、この端子部4a、4b

同士の間に熱収縮フィルム3が引き通されている。電池要素1は正極11、負極12及び非流動性電解質層13を平板状に積層したものである。

【0016】この熱収縮フィルム2、3は、電池要素1に巻装された後、加熱して収縮させたものである。この熱収縮フィルム2、3が電池要素1に対し積層方向の圧迫力を加えることにより、各層の密着性が長期にわたり良好なものとなり、電池特性が長期間高いものとなる。また、電池要素1全体の機械的強度が高くなるので、落下等の衝撃に対しても強いものとなる。特に、電池要素側面に衝撃を受けても活物質が剥れにくいものとなる。さらに、電池要素が熱収縮フィルムで取り巻かれているので、正極、負極、非流動性電解質層の各層間の滑りが有効に防止される。

【0017】この熱収縮フィルム2、3は十字形にクロスする帯状に設けられているが、平行に2本以上設けても良く、1本だけ設けられても良い。また、熱収縮フィルムの幅は、電池要素の幅よりも大きくても構わない。さらに、図13に示すように、電池要素1をタブ4a及び4bの方向を開口方向に向けて袋状の熱収縮フィルム2で密着包装しても良い。この態様は、電池要素の各層の滑りをより有効に防止し、電池要素の形状を保つ上で好ましい。

【0018】図3は別の実施の形態に係る電池要素の斜視図、図4は図3のIV-IV線に沿う断面図である。この実施の形態にあっては、積層体の積層方向と直交方向の外面と熱収縮フィルム9との間に硬質な合成樹脂等によるスペーサ8が介在されている。このスペーサ8は積層体と対面する面が長方形の平面状であり、それと反対側が円弧状に外方に膨出した断面形状のものである。このスペーサ8は長方形の長手方向の側辺部の厚みが中央部に比べて小さなものとなっている。帯状の熱収縮フィルム9はこの長手辺と直交方向に巻き付けられている。

【0019】この熱収縮フィルム9も、電池要素1及びスペーサ8を取り巻くように巻着された後、加熱することにより収縮したものである。

【0020】このようにスペーサ8を介在させることにより、積層体よりなる電池要素の中央部付近にも十分な積層方向の圧迫力を加えることができる。

【0021】図3、4のスペーサ8は1対の平行な側縁部が薄く、それらの間が厚みの大きなものとなっているが、2対の側縁部（即ちすべての側縁部）を薄くし、板央部分だけを厚くしても良い。

【0022】スペーサの構成材料としては、金属、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー、発泡樹脂（発泡ポリスチレン等）等を用いることができる。熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂、エラストマーにはフィラー等の充填材が混合されていてもよい。また、金属としては比重が小さく加工が容易なアルミニウムが好ましい。なお、上記の例示からも分かるように、スペーサの材料は硬質

材質である必要はなく、圧迫力が伝達される限り弾性変形するものであってもよい。

【0023】スペーサ8の膨出の程度は、該スペーサ8の肉薄の側縁部の厚さをd1、最も厚い中央部の厚さをd2、肉薄の側縁部同士を結ぶ幅をwとした場合に、 $(d_2 - d_1) / w$ の値が0.05~0.5程度となるようにするのが好ましい。

【0024】上記の電池要素1は方形であるが、円形、橢円形、多角形などであっても良い。スペーサは、この電池要素の形状に合わせた形状とすれば良い。

【0025】図3、4では熱収縮フィルムが帯状に1本だけ巻装されているが、2本以上設けても良い。また図3、4においても、図1と同様に十字形にクロスするように熱収縮フィルムを巻装しても良い。

【0026】本発明では、熱収縮フィルムの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、アイオノマー、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレンなどを用いることができるが、好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンなどを用いることができる。熱収縮フィルムの厚さは10~100μm程度が好ましい。この熱収縮フィルムは、100~200°C特に100~150°Cで収縮するものが好ましい。

【0027】熱収縮フィルムを積層体に巻き付けた後、熱融着や接着剤によって巻き始めと巻き終りの部分を接合し、その後加温室内に導入して熱収縮フィルムを熱収縮させるのが好ましい。また、袋状の熱収縮フィルムの中に積層体を収納し、次いでこれを加温室内に導入して熱収縮フィルムを熱収縮させるのも好ましい方法である。この加熱温度は、熱収縮フィルムの材質に応じて適宜選定すれば良いが、200°C以下とくに150°C以下であることが好ましい。

【0028】熱収縮フィルムを熱収縮させた後、電池要素をさらにラミネートフィルムからなるケースで被包したり、気密なケースに収容して電池製品とすることができる。この場合、電池要素が熱収縮フィルムで取り巻かれ形状が一定に保たれているので、これをケースに収納するのが容易である。

【0029】本発明は、薄膜電池として好適であり、特にリチウム二次電池に適用するのに好適であるので、以下に上記の電池要素をリチウム二次電池要素とした場合の好適な構成について説明する。

【0030】このリチウム二次電池は、正極11、負極12及びこれらの間に介装された電解質層13を有する。

【0031】正極11或いは負極12は、通常図5に示すように、集電体15を芯材としてその両面（場合によって片面）に正極活物質11a又は負極活物質12aを積層したものである。

【0032】正極の集電体としてはアルミニウム、ステンレス、ニッケル等の金属箔が使用でき、特にアルミニウムが好適であり、負極の集電体としては、銅、ステンレス、ニッケルなどの金属箔が使用でき、特に銅が好適である。集電体の厚みは1～30μm程度が好ましい。

【0033】正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能であれば無機化合物でも有機化合物でも使用できる。無機化合物として、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物、具体的には、MnO、V₂O₅、V₆O₁₁、TiO₂等の遷移金属酸化物、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウムなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物、TiS₂、FeS、MoS₂などの遷移金属硫化物等が挙げられる。これらの化合物はその特性を向上させるために部分的に元素置換したものであってもよい。有機化合物としては、例えばポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物が挙げられる。正極活物質は、これらの無機化合物、有機化合物を混合して用いてもよい。特に好ましいものは、コバルト、ニッケル及びマンガンからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属とリチウムとの複合酸化物である。

【0034】正極活物質の粒径は、それぞれ電池の他の構成要素との兼合で適宜選択すればよいが、通常1～30μm、特に1～10μmとするのが初期効率、サイクル特性等の電池特性が向上するので好ましい。

【0035】負極活物質としては、通常、グラファイトやコークス等の炭素系物質が挙げられる。この炭素系物質は、金属、金属塩、酸化物などとの混合体や、被覆体の形態として用いてもよい。負極活物質としては、ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の酸化物や硫酸塩、金属リチウム、Li-Al、Li-Bi-Cd、Li-Sn-Cd等のリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコン等も使用できる。好ましくは、容量の面からグラファイト又はコークスである。負極活物質の平均粒径は、初期効率、レイト特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、通常12μm以下、好ましくは、10μm以下とする。この粒径が大きすぎると電子伝導性が悪化する。また、通常は0.5μm以上、好ましくは7μm以上である。

【0036】これらの正極活物質及び負極活物質を通常集電体上に結着するために、バインダーを使用することが好ましい。バインダーとしてはシリケート、ガラスのような無機化合物や、主として高分子からなる各種の樹脂が使用できる。樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー；ポリブタジエン、ポリイソブレンなどの不飽和系ポリマー；ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー；ポリメタクリル

酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー；ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが使用できる。また、上記のポリマーなどの混合物、変性体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。

【0037】活物質100重量部に対するバインダーの配合量は好ましくは0.1～30重量部、更に好ましくは1～15重量部である。樹脂の量が少なすぎると電極の強度が低下することがある。樹脂の量が少なすぎると容量が低下したり、レイト特性が低下したりすることがある。

【0038】正極活物質及び負極活物質中には必要に応じて導電材料、補強材などの各種の機能を発現する添加剤、粉体、充填材などを添加しても良い。

【0039】導電材料としては、上記活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限は無いが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末や、各種の金属のファイバー、箔などが挙げられる。添加剤としては、トリフルオロプロピレンガーボネット、ビニレンカーボネット、T₁6-Di-oxa-spiro[4.4]octane-2,7-dione、12-クラウン-4-エーテルなどが電池の安定性、寿命を高めるために使用することができる。補強材としては、各種の無機、有機の球状、繊維状フィラーナどが使用できる。

【0040】電極を集電体上に形成する手法としては、例えば、粉体状の活物質をバインダーと共に溶剤と混合し、ボールミル、サンドミル、二軸混練機などにより分散塗料化したものを、集電体上に塗布して乾燥する方法が好適に行われる。この場合、用いられる溶剤の種類は、電極材に対して不活性であり且つバインダーを溶解し得る限り特に制限されず、例えばN-メチルピロリドン等の一般的に使用される無機、有機溶剤のいずれも使用できる。

【0041】また、活物質をバインダーと混合し加熱することにより軟化させた状態で、集電体上に圧着、あるいは吹き付ける手法によって電極材層を形成することもできる。さらには活物質を単独で集電体上に焼成することによって形成することもできる。

【0042】正極、負極内には通常イオン移動相が形成される。電極中におけるイオン移動相の占める割合は、

高い方がイオン移動が容易になり、レイト特性上は好ましい一方で低い方が容量的には高くなる。好ましくは10～50体積%である。イオン移動相の材料としては、後述する電解質相の材料と同様のものが使用できる。

【0043】正極活物質及び負極活物質の膜厚は容量的には厚い方が、レイト上は薄い方が好ましい。膜厚は通常20μm以上、好ましくは、30μm以上、さらに好ましくは50μm以上、最も好ましくは80μm以上である。正極及び負極膜厚は、通常200μm以下、好ましくは150μm以下である。

【0044】図2に示すように、正極11と負極12との間には電解質層13が形成される。電解質層13は、通常、流動性を有する電解液や、ゲル状電解質や完全固体型電解質等の非流動性電解質等の各種の電解質を含む。電池の特性上は電解液又はゲル状電解質が好ましく、また、安全上は非流動性電解質が好ましい。特に、非流動性電解質を使用した場合、従来の電解液を使用した電池に対してより有効に液漏れが防止できるので、後述するラミネートフィルムのような形状可変性を有するケースを使用する利点を最大に生かすことができる。

【0045】電解質層に使用される電解液は、通常支持電解質を非水系溶媒に溶解したものである。

【0046】支持電解質としては、電解質として正極活物質及び負極活物質に対して安定であり、かつリチウムイオンが正極活物質或いは負極活物質と電気化学反応をするための移動をおこない得る非水物質であればいずれのものでも使用することができる。具体的にはLiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiTf、LiBr、LiCl、LiAlCl₄、LiHF₂、LiSCN、LiSO₃CE₂等のリチウム塩が挙げられる。これらのうちでは特にLiPF₆、LiClO₄が好適である。

【0047】これら支持電解質を非水系溶媒に溶解した状態で用いる場合の濃度は、0.5～2.5mol/Lが好適である。これら支持電解質を溶解する非水系溶媒は特に限定されないが、比較的高誘電率の溶媒が好適に用いられる。具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のグライム類、アーピチラクトン等のラクトン類、スルフォラン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等の1種又は2種以上が例示される。

【0048】これらのうちでは、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類から選ばれた1種又は2種以上の溶媒が好適である。また、これらの溶媒に添加剤などを加えてよい。添加剤

としては、例えば、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,6-Dioxaspiro[4,4]nonane-2,7-dione、1,2-クラウン-4-エーテルなどが電池の安定性、寿命を高める目的で使用できる。

【0049】電解質層に使用できるゲル状電解質は、通常、上記電解液を高分子によって保持してなる。即ち、ゲル状電解質は、通常電解液が高分子のネットワーク中に保持されて全体として流動性が著しく低下したものである。このようなゲル状電解質は、イオン伝導性などの特性は通常の電解液に近い特性を示すが、流動性、揮発性などは著しく抑制され、安全性が高められている。ゲル状電解質中の高分子の比率は好ましくは1～50重量%である。低すぎると電解液を保持することができなくなり、液漏れが発生することがある。高すぎるとイオン伝導度が低下して電池特性が悪くなる傾向にある。

【0050】ゲル状電解質に使用する高分子としては、電解液と共にゲルを構成しうる高分子であれば特に制限は無く、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミドなどの重縮合によって生成されるもの、ポリウレタン、ポリウレアなどのように重付加によって生成されるもの、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル誘導体系ポリマーやポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリビニル系などの付加重合で生成されるものなどがある。好ましい高分子としては、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを挙げることができる。ここで、ポリフッ化ビニリデンとは、フッ化ビニリデンの単独重合体のみならず、ヘキサフルオロプロピレン等他のモノマー成分との共重合体をも包含する。また、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリジルアクリレート、アリルアクリレート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどのアクリル系モノマーを重合して得られるアクリル系ポリマーも好ましく用いることができる。

【0051】上記高分子の重量平均分子量は、通常10000～5000000の範囲である。分子量が低いと

ゲルを形成しにくくなる。分子量が高いと粘度が高くなりすぎて取り扱いが難しくなる。高分子の電解液に対する濃度は、分子量に応じて適宜選べばよいが、好ましくは0.1～30重量%である。濃度が低すぎるとゲルを形成しにくくなり、電解液の保持性が低下して流動、液漏れの問題が生じことがある。濃度が高すぎると粘度が高くなりすぎて工程上困難を生じると共に、電解液の割合が低下してイオン伝導度が低下しレイト特性などの電池特性が低下することがある。

【0052】電解質層として完全固体状の電解質層を用いることもできる。このような固体電解質としては、これまで知られている種々の固体電解質を用いることができる。例えば、上述のゲル状電解質で用いられる高分子と支持電解質塩を適度な比で混合して形成することができる。この場合、伝導度を高めるため、高分子は極性が高いものを使用し、側鎖を多数有するような骨格にすることが好ましい。

【0053】電解質層として、上記電解質を多孔膜等の多孔性シートに含浸したものを用いてもよい。

【0054】電解質層の厚みは、通常1～200μm、好ましくは、5～100μmである。

【0055】多孔性シートとしては、具体的には厚さ通常1μm以上、好ましくは5μm以上、また通常200μm以下、好ましくは100μm以下のものが使用される。空隙率は、通常10～95%、好ましくは30～85%程度である。多孔性シートの材料としては、ポリオレフィン又は水素原子の一部もしくは全部がフッ素置換されたポリオレフィンを使用することができる。具体的には、ポリオレフィン等の合成樹脂を用いて形成した微多孔性膜、不織布、織布等を用いることができる。

【0056】正極と負極とを電解質層を介して積層することによって電池要素とされる。電池要素は、正極と負極と電解質層とを厚さ方向に積層して平板形状としてもよく、また積層後これを巻回して略円筒形状又は扁平円筒形状としてもよい。

【0057】例えば、図5に示すように、集電体15の両面に正極組成物を積層して板状の正極11を得る。負極材12も同様の手法で板状に成形され、板状に成形された正極11と負極12とは、図2に示すように、電解質層13を介して交互に積層される。また、図7に示す電池要素のように正極11、電解質層13及び負極12が積層された単位電池要素を、正極11側あるいは負極12側がそれぞれ接する方向に積み重ねることもできる。このような構成は、集電体の片面に正極や負極を形成させた場合に特に有効である。

【0058】図2及び図7のいずれの場合も、電池は、平板状の電池要素が、厚み方向に積層された構造を有する。

【0059】電極の平面形状は任意であり、四辺形、円形、多角形等にすることができる。図1、2、6～8の

通り、集電体15には、通常、リード結合用のタブ4a、4bが連設される。電極が四辺形であるときは、通常図1、6に示すように電極の一辺の一サイド近傍に正極1の集電体5より突出するタブ4aを形成し、また、負極2の集電体5は他サイド近傍にタブ4bを形成する。

【0060】複数の電池要素を積層するのは、電池の高容量化を図る上で有効であるが、この際、電池要素それぞれからのタブ4aとタブ4bの夫々は、通常、図6のように厚さ方向に結合されて正極と負極のリード結合端子が形成される。その結果、大容量の電池要素1を得ることが可能となる。

【0061】タブ4a、4bには、通常、図8に示すように、その一部がケース20外部に露出する薄片状の金属からなるリード21が結合される。その結果、リード21と正極11、負極12とは電気的に結合される。タブ4a同士、4b同士の結合は、超音波溶着機による溶着によって行うことができ、タブ4a、4bとリード21との結合はスポット溶接等の抵抗溶接、超音波溶着あるいはレーザ溶接によって行うことができる。

【0062】本発明においては、上記正極リードと負極リードの少なくとも一方のリード21好ましくは両方のリードとして、焼鈍金属を使用するのが好ましい。その結果、強度のみならず折れ曲げ耐久性に優れた電池とすることができる。

【0063】リードに使用する金属の種類としては、一般的にアルミや銅、ニッケルやSUSなどを用いることができる。正極のリードとして好ましい材料はアルミニウムである。また、負極のリードとして好ましい材質は銅である。

【0064】リード21の厚さは、通常1μm以上、好ましくは10μm以上、更に好ましくは20μm以上、最も好ましくは40μm以上である。薄すぎると引張強度等リードの機械的強度が不十分になる傾向にある。また、リードの厚さは、通常100μm以下、好ましくは500μm以下、さらに好ましくは100μm以下である。厚すぎると折り曲げ耐久性が悪化する傾向にあり、また、ケースによる電池要素の封止が困難になる傾向にある。リードに焼鈍金属を使用することによる利点は、リードの厚さが厚いほど顕著である。

【0065】リードの幅は通常1mm以上20mm以下、特に1mm以上10mm以下程度であり、リードの外部への露出長さは通常1mm以上50mm以下程度である。

【0066】リード21が結合された電池要素1は、通常ケースに収納される。具体的には、ケース部材内に装填されて封止される。この際、リード21の先端部分は外部に露出されて、端子部とされる。

【0067】ケースの形状は特に制限はないが、図9、10に示すケース20、30の如く平板形状であること

が好ましい。ケース全体の厚さは通常20mm以下、好ましくは10mm以下、さらに好ましくは5mm以下、最も好ましくは4mm以下とするが、あまりに薄いのは製造の容易さや性能の面で不十分になることがあるので、通常0.1mm以上、好ましくは0.5mm以上とする。

【0068】ケースの構造としては、機械的強度を有し密封性を有するものであればいかなる構造であってもよい。例えば、収容部22aと、その周縁から張り出すフランジ部22b（ドットを付した部分）とを有してなる容器22を2個組み合わせたケース20を用い、容器22、22間に電池要素1を挟み、リード21を外部に引き出した後、ケース20内を真空状態とし、次いで該容器22のフランジ部22b同士を超音波溶着や加熱圧着などにより気密に接合してもよい。このケース20の場合、2個の容器22同士は別体であってもよく、一連となっていてもよい。一連の場合、次のケース30と同様に2つ折り状に折り返すことにより容器22、22間に電池要素1を挟むことができる。

【0069】また、図10に示すケース30のように、容器部31と蓋部32とが一連となったケース30を用いてもよい。この容器部31は、収容部31aとフランジ部31bとを有する。この収容部31aに電池要素1が収容され、蓋部32を折り返すようにして該容器部31のフランジ部31bに重ね合わせる。この際、リード21を蓋部32とフランジ部31bとの間から外部へ引き出す。次いで、ケース30内を真空状態とし、蓋部32とフランジ部31bとを超音波溶着や加熱圧着などにより気密に接合する。

【0070】このケース30は容器部31と蓋部32とが一連となっているが、別体であってもよい。

【0071】このケース20、30は、例えばシートに対し絞り加工を施すことにより形成することができる。

【0072】上記のケース20、30は、形状可変性を有することが好ましい。その結果、電池の形状を様々に変更することが容易に可能となる。また、ケース20、30の内部を真空状態とした後、ケース20、30の周縁部を封止することにより、電池要素1に押しつけ力を付与することができ、この結果、サイクル特性等の電池特性を向上させることができる。

【0073】ケース20、30の材料としては、アルミニウム、ニッケルメッキをした鉄、銅等の金属、合成樹脂等を用いることができるが、好ましくは金属と合成樹脂が積層されたラミネート状の複合材が用いられる。このラミネート状の複合材を用いることにより、ケース部材の薄膜化・軽量化が可能となり、電池全体としての容量を向上させることができる。また、ケースに形状可変性を付与できる。

【0074】ラミネート状複合材としては、図11(A)に示すように、金属層40と合成樹脂層41が積

層されたものを使用することができる。この金属層40は水分の浸入の防止あるいは形状保持性を維持させるもので、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、チタン、モリブデン、金等の単体金属やステンレス、ハステロイ等の合金又は酸化アルミニウム等の金属酸化物でもよい。特に加工性の優れたアルミニウムが好ましい。

【0075】金属層40の形成は、金属箔、金属蒸着膜、金属スパッター等を用いて行うことができる。

【0076】合成樹脂層41は、ケース部材の保護あるいは電解質による侵触を防止したり、金属層と電池要素等との接触を防止したり、あるいは金属層の保護のために用いられるもので、本発明において合成樹脂は、弾性率、引張伸び率は制限されるものではない。従って本発明における合成樹脂は一般にエラストマーと称されるものも含むものとする。

【0077】合成樹脂としては、熱可塑性プラスチック、熱可塑性エラストマー類、熱硬化性樹脂、プラスチックアロイが使われる。これらの樹脂にはフィラー等の充填材が混合されているものも含んでいる。

【0078】また、ラミネート状複合材は、図11(B)に示すように金属層40の外側面に外側保護層として機能するための合成樹脂層41を設けると共に、内側面に電解質による腐蝕や金属層と電池要素との接触を防止したり金属層を保護するための内側保護層として機能する合成樹脂層42を積層した三層構造体とすることができる。

【0079】この場合、外側保護層に使用する樹脂は、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、アイオノマー、非晶性ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等耐薬品性や機械的強度に優れた樹脂が望ましい。

【0080】内側保護層としては、耐薬品性の合成樹脂が用いられ、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体等を用いることができる。

【0081】また、複合材は図12に示すように金属層40と保護層形成用合成樹脂層41、耐蝕層形成用合成樹脂層42間にそれぞれ接着剤層43を設けることもできる。さらにまた、ケース部材同士を接着するために、複合材の最内面に溶着可能なポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂からなる接着層を設けることもできる。これらの金属、合成樹脂あるいは複合材を用いてケースが形成される。ケースの成形はフィルム状体の周囲を融着して形成してもよく、シート状体を真空成形、圧空成形、プレス成形等によって絞り成形してもよい。また、合成樹脂を射出成形することによって成形することもできる。射出成形によるときは、金属層はスパッタリング等によって形成されるのが通常である。

【0082】

【実施例】実施例1

下記の方法によって図1、2に示す電池要素を製造した。

【0083】① 正極の製造

30mm×45mmで厚さ25μmのアルミ箔の上にLiCoO₂、アセチレンブラック及びPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を含む塗料を塗布、乾燥し、厚さ65μmの正極活性物質シートとした。なお、アルミ箔の一部は延長され幅3mmのリード結合用のタブとした。

【0084】② 負極の製造

31mm×46mmで厚さ25μmの銅箔の上に、グラファイトとPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を含む塗料を塗布、乾燥し、厚さ50μmの負極活性物質シートとした。なお、銅箔の一部は延長され幅3mmのリード結合用のタブとした。

【0085】③ 積層

LiPF₆をプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの1:1混合溶媒に1mol/Lの濃度で溶解させた液にジエチレングリコールエチルエーテルアクリレートとテトラエチレングリコールジアクリレートを溶解させ、開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エトキシヘイサノエートを前述の溶液に添加して電解質原料を得た。

【0086】上記①の正極上に厚さ60μmのポリプロピレン/ポリエチレン混合不織布を載置した後、上記電解質原料を含浸させた。負極上にも上記電解質原料を含浸した後、正極と負極とを活性物質層を内側にして積層した。次いで、これを90°Cで20分間加熱することによって電解質原料中のアクリレート系のモノマーを重合させてポリアクリレート系ポリマーを形成させ、電解質原料をゲル化し、正極1-1、負極1-2及び非流動性電解質層1-3よりなる平板状の単位電池を得た。さらにこの単位電池を25層積層することによって電池要素を得た。この電池要素の寸法は32mm×47mm×5mmである。なお、各タブを積層し、リードを結合させることによって端子部とした。

【0087】④ 熱収縮フィルムの巻着

③の電池要素に図1の如く厚さ50μm、幅15mm及び長さ110mmの軟質塩化ビニル製の熱収縮フィルムのテープを巻き付けた。そして、巻き始めと巻き終りを接着剤で接着した。次いで130°C、1minの加熱を施して熱収縮フィルムを収縮させた。これにより各層が強く密着した電池要素が得られた。

【0088】実施例2

図3、4の通り中央の厚みが3mmであり、長手方向の側縁部の厚みが0.5mmのスペーサ8を介在させ、幅20mmの熱収縮フィルムを巻装し、同様にして熱収縮させた。これにより、電池要素の各要素が全体にわたって均一に密着した電池要素が得られた。

【0089】これら実施例1、2の電池要素をそれぞれ図9、10のようにケース内に収容し、真空封止したと

ころ、耐久性、耐衝撃性の良好な電池が得られた。

【0090】実施例3下記の方法によって図7、13及び10に示す電池を製造した。

【0091】① 正極の製造

30mm×50mmで厚さ20μmのアルミ箔の上にLiCoO₂、アセチレンブラック及びPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を含む塗料を塗布、乾燥し、厚さ80μmの正極活性物質シートとした。なお、アルミ箔の一部は延長され幅5mmのリード結合用のタブとした。

【0092】② 負極の製造

31mm×51mmで厚さ20μmの銅箔の上に、グラファイトとPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を含む塗料を塗布、乾燥し、厚さ60μmの負極活性物質シートとした。なお、銅箔の一部は延長され幅5mmのリード結合用のタブとした。

【0093】③ 積層

LiPF₆をプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの1:1混合溶媒に1mol/Lの濃度で溶解させた液にジエチレングリコールエチルエーテルアクリレートとテトラエチレングリコールジアクリレートを溶解させ、開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エトキシヘイサノエートを前述の溶液に添加して電解質原料を得た。

【0094】上記①の正極上に厚さ15μmのポリエチレン多孔膜を載置した後、上記電解質原料を含浸させた。負極上にも上記電解質原料を含浸した後、正極と負極とを活性物質層を内側にして積層した。次いで、これを90°Cで20分間加熱することによって電解質原料中のアクリレート系のモノマーを重合させてポリアクリレート系ポリマーを形成させ、電解質原料をゲル化し、正極1-1、負極1-2及び非流動性電解質層1-3よりなる平板状の単位電池を得た。さらにこの単位電池を20層積層することによって図7のような電池要素を得た。この電池要素の寸法は32mm×51mm×3.1mmである。なお、各タブを積層し、リードを結合させることによって端子部とした。

【0095】④ 熱収縮フィルムによる包装

③の電池要素を、リードの突出方向を開口方向に向けてサイズ36mm×56mmの熱収縮前の袋状の軟質塩化ビニルに収納し、これを温度100~200°C（平均温度130°C）にて熱収縮させることによって、電池要素のリード近傍を除いてほぼ全体を熱収縮フィルムにて密着包装した図13のような電池要素とした。

【0096】⑤ ケースへの収納

④の電池要素を、図10の符号30で示すような、絞り加工によって形成された収納部31aとフランジ部31bとを有する容器部31と蓋部32とが一連となったケースの収納部に収納した。電池要素のリード21を外部へ引き出した上で、蓋部32を折り返すようにして容器部31のフランジ部31bに重ね合わせて、真空中でフ

ランジ部31bと蓋部32とを熱融着させた。

【0097】この際使用したケースの材料は、内側から順に30μmのポリプロピレン、40μmのアルミニウム及び25μmのポリアミドからなるラミネート状複合材であった。

【0098】得られた電池は、製造が容易で電池要素の各層間の滑りもなく、安全で耐久性の優れたものである。

【0099】

【発明の効果】以上の通り、本発明によると電池要素を構成する各層が強く密着した電池要素を効率良く製造できる。また、本発明によると、耐久性、耐衝撃性に優れた電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態に係る電池要素の斜視図である。

【図2】図1の電池要素の拡大断面図である。

【図3】別の実施の形態に係る電池要素の斜視図である。

【図4】図3のIV-IV線に沿う断面図である。

【図5】正極又は負極の模式的な断面図である。

【図6】電池要素の端子部分の構成を示す斜視図である。

【図7】電池要素の別の構成例を示す断面図である。

【図8】複数の電池の要素タブとリードとの関係を示す縦断面図である。

【図9】電池要素が2つのケース部材からなるケースに収納された電池の一例を示す斜視図である。

【図10】ケース部材の他の例を示す斜視図である。

【図11】(A)、(B)図はそれぞれケース部材を構成する複合材の一例を示す縦断面図である。

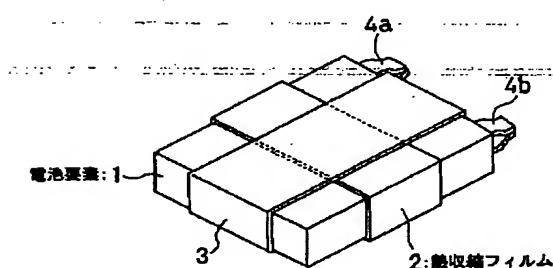
【図12】複合材の他の例を示す縦断面図である。

【図13】別の実施の形態に係る電池要素の斜視図である。

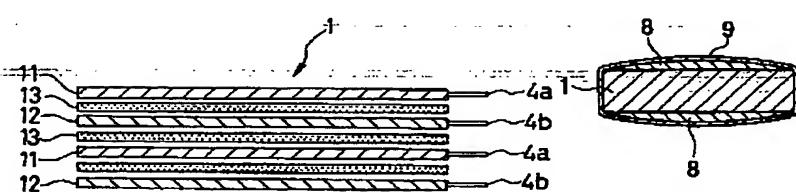
【符号の説明】

- 1 電池要素
- 2, 3, 9 熱収縮フィルム
- 4a, 4b タブ
- 8 スペーサ
- 11 正極
- 11a 正極活物質
- 12 負極
- 12b 負極活物質
- 13 非流動性電解質層
- 15 集電体
- 20, 30 ケース
- 21 リード
- 40 金属層
- 41, 42 合成樹脂層
- 43 接着剤層

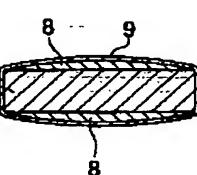
【図1】



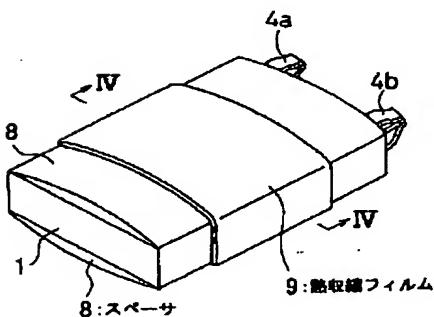
【図2】



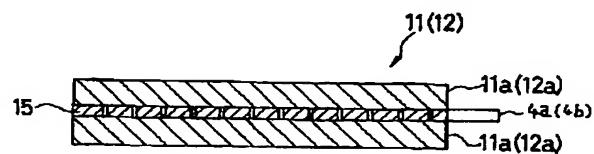
【図4】



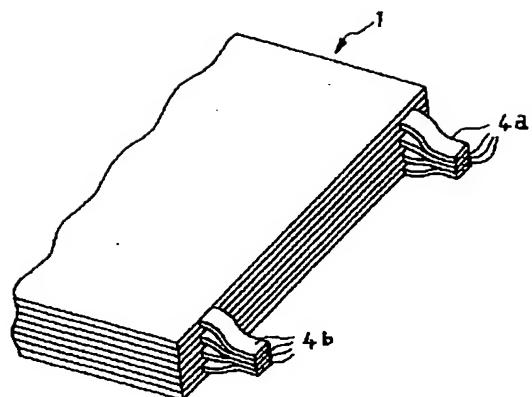
【図3】



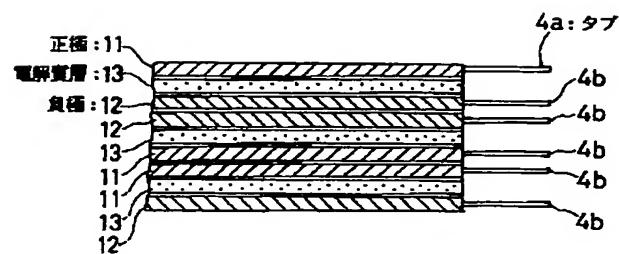
【図5】



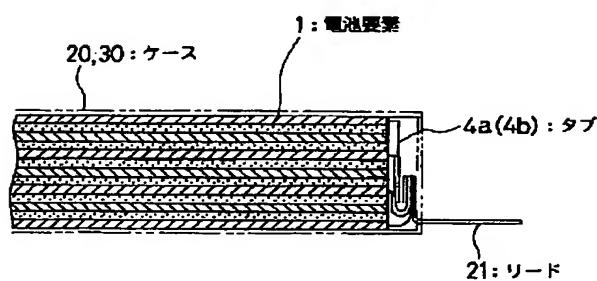
【図6】



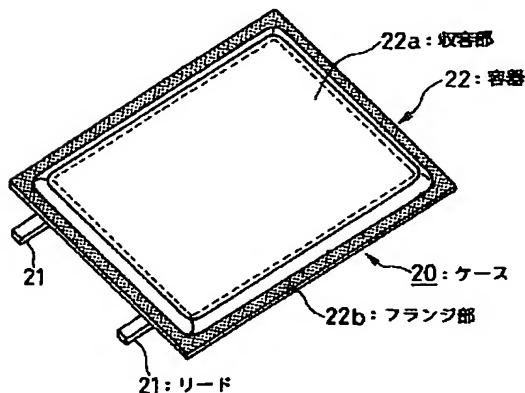
【図7】



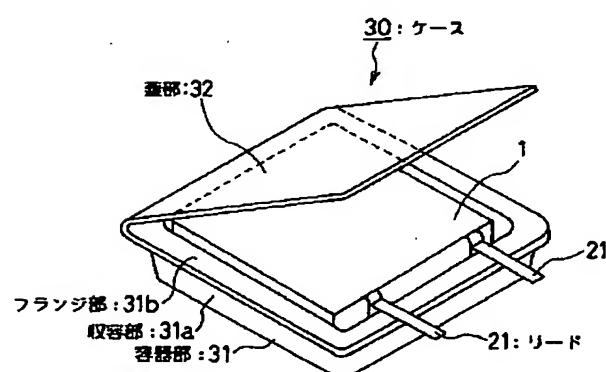
【図8】



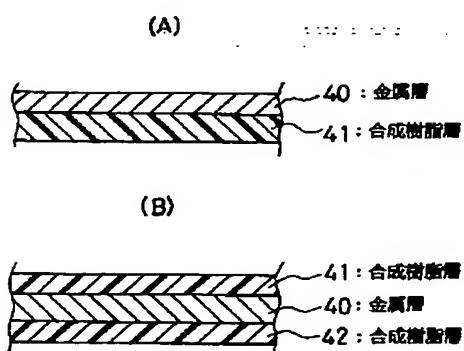
【図9】



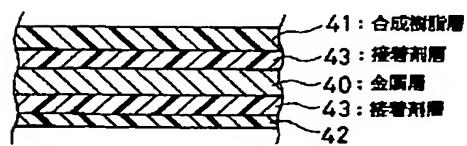
【図10】



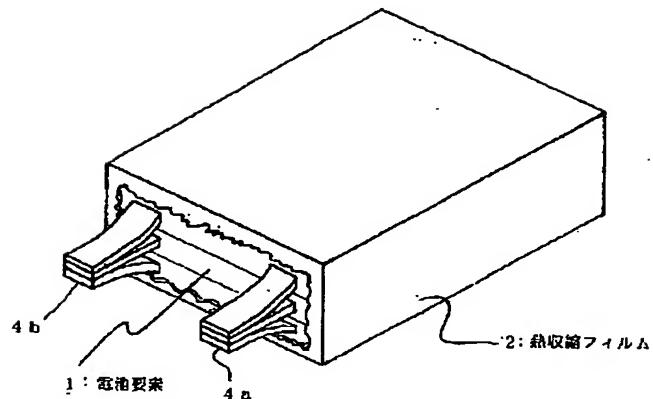
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(72) 発明者 上田 基範

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島事業所内

F ターム(参考) 5H011 AA09 CC02 DD09 DD21 FF02

GG09 HH01

5H029 AJ14 AK02 AK03 AL02 AL06
AL12 AM03 AM04 AM05 AM07
AM16 BJ04 DJ02 DJ03 EJ12
HJ12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.